

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-093879

(43)Date of publication of application : 02.04.2003

(51)Int.Cl.

B01J 23/755
C01B 3/22
C01B 3/32
H01M 8/06

(21)Application number : 2001-293129

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 26.09.2001

(72)Inventor : MATSUZAKI TOKUO
YAMAZAKI OSAMU

(54) METHANOL DECOMPOSITION CATALYST, MANUFACTURING METHOD FOR HYDROGEN AND CARBON MONOXIDE, METHANOL DECOMPOSING DEVICE AND REFORMER FOR FUEL BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a catalyst stably exhibiting high activity and selectivity for a long period of time as a catalyst for decomposing methanol to convert it into hydrogen and carbon monoxide.

SOLUTION: (1) The methanol decomposition catalyst having high performance is provided by preparing a composite metal oxide comprising nickel and aluminum having a nickel content of 0.1 to 15 wt.%, preferably 1 to 10 wt.%, more preferably 1 to 5 wt.%; and subsequently reducing it by hydrogen at 600 to 1,000°C. (2) The efficient manufacturing method for synthetic gas by a decomposition reaction of methanol comprises the step of carrying out the methanol decomposition reaction in the presence of the catalyst comprising nickel and aluminum prepared by the method shown in the paragraph (1).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-93879
(P2003-93879A)

(43)公開日 平成15年4月2日(2003.4.2)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ページト*(参考)
B 0 1 J 23/755		C 0 1 B 3/22	A 4 G 0 4 0
C 0 1 B 3/22		3/32	A 4 G 0 6 9
3/32		H 0 1 M 8/06	A 5 H 0 2 7
H 0 1 M 8/06			C
		B 0 1 J 23/74	3 2 1 M
		審査請求 未請求 請求項の数7	O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2001-293129(P2001-293129)

(22)出願日 平成13年9月26日(2001.9.26)

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72)発明者 松崎 徳雄

山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部

興産株式会社宇部研究所内

(72)発明者 山崎 修

山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部

興産株式会社宇部研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 メタノール分解触媒、水素と一酸化炭素の製造法、メタノール分解装置、及び燃料電池用改質器

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 メタノールを分解して水素と一酸化炭素に変換するための触媒として、長時間安定して高い活性と選択性を示す触媒を提供する。

【解決手段】(1) 先ずニッケル含有量が0.1~15重量%、好ましくは1~10重量%、さらに好ましくは1~5重量%であるニッケル及びアルミニウムよりなる複合金属酸化物を調製し、次にそれを600~1000℃で水素還元することを特徴とすることによって高性能なメタノール分解用触媒が提供される。

(2) また、本発明によれば、メタノールの分解反応による合成ガスの製造方法において、(1)で示された方法で調製されたニッケル及びアルミニウムよりなる触媒の存在下でメタノール分解反応を行なうことを特徴とすることによる効率的な合成ガスの製造方法が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ニッケルとアルミニウムからなる複合酸化物触媒前駆体が、600℃以上の高温で水素還元されたことを特徴とする触媒。

【請求項2】ニッケルとアルミニウムからなる複合酸化物触媒前駆体が、スピネル化合物であることを特徴とする請求項1に記載の触媒。

【請求項3】ニッケルの含有量が0.1～15重量%以下であることを特徴とする、請求項1、2に記載の触媒。

【請求項4】請求項1～3に記載の触媒上でメタノールを分解することを特徴とする、水素と一酸化炭素の製造法。

【請求項5】請求項4記載の分解ガスが、 H_2/CO 比が1以上10以下であることを特徴とするメタノールからの水素と一酸化炭素の製造法。

【請求項6】請求項1～3に記載の触媒を用いることを特徴とするメタノール分解装置。

【請求項7】請求項6記載のメタノール分解装置を用いることを特徴とする燃料電池用改質器。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、メタノールを分解して水素と一酸化炭素に変換するための触媒として、長時間安定して高い活性と選択性を示す触媒に関する。

【0002】

【発明の属する技術分野】本発明は、メタノールを分解することにより水素と一酸化炭素からなる混合ガスを得るための触媒の調製方法と、その触媒を用いてのメタノールからの水素と一酸化炭素の混合ガス製造法に関するものである。さらに詳しくは、ガス状のメタノールを加熱された触媒上に流通させて水素と一酸化炭素からなる混合ガスを製造するにあたって、高いメタノール転化率、高い水素及び一酸化炭素選択率で、しかも長期間安定した活性を示す触媒の調製法、およびその触媒上でのメタノール分解による水素と一酸化炭素の製造法に関するものである。

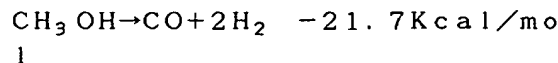
【0003】水素と一酸化炭素からなる混合ガスは種々の化学反応原料として用いられる。また単独の水素、一酸化炭素もそれぞれ水添反応、カルボニル化反応などにおいて幅広く用いられ、化学プロセスにおいては有用な化学原料である。また、水素はクリーンエネルギーとしても利用され、燃料電池の燃料としても研究されている。しかしながらこれら水素、一酸化炭素はガス状であり搬送、貯蔵に困難を伴う場合がある。

【0004】一般的に液体物質は気体物質より搬送、貯蔵が容易である。従って、常温で液体であるメタノールを水素、一酸化炭素源として見なし、さらにメタノールが効率的に水素、一酸化炭素に変換されれば、実用上大きなメリットがもたらされる。このような観点から、本発明は搬送、貯蔵など取り扱いが比較的容易なメタノール

ルから、有用な化学原料や燃料となる、水素と一酸化炭素からなる混合ガスを効率的に製造する方法を提供するものである。

【0005】

【従来の技術】メタノールの分解により合成ガスを得る反応そのものは従来からよく知られている。反応式を次に示す。



この分解反応の触媒についても、種々報告されている。代表的な触媒は銅を主成分とするものであり、例えば、W. H. Cheng, Appl. Catal. B: Environ., 7 (1995) 127, I. A. Fisher, A. T. Bell, J. Catal., 184 (1999) 357, R. Kieffer, M. Fujiwara, L. Udrón, Y. Suma, Catal. Today 36 (1997) 127, 特開平10-259001, 特開平11-349301, 特開平9-286602などに開示されている。

【0006】これら報告では、銅系の触媒のメタノール分解反応の有効性が示されているが、メタノールの分解をこれら銅系触媒上で連続反応として行なうと、反応中に触媒活性が低下してくるという問題点がある。すなわち銅系触媒は寿命が短いため、触媒を頻繁に交換する必要があったり、あるいは触媒の再生を必要とする。したがってこれら公知の銅を主成分とする触媒はメタノールの分解触媒として実用的には必ずしも適しているものではない。

【0007】これに対して、パラジウム触媒によるメタノール分解反応も知られている。例えば、G. Mul, A. S. Hirschon, Catal. Today, 65 (2001) 69, Y. Saitoh, S. Ohtsu, Y. Makie, T. Okada, K. Satoh, N. Tsuruta, Y. Teranuma, Bull. Chem. Soc. Jpn. 63 (1990) 108などが報告されており、このようにメタノール分解反応をパラジウム触媒で行なった場合、言うまでもなく触媒のコストが高くなり実用的には大きな問題である。高価な貴金属を用い、しかもその担持量が比較的多い触媒であるからである。

【0008】パラジウム触媒のみならずロジウム触媒によるメタノール分解反応も報告 (S. Imamura et al., Catal. Today 50 (1999) 369) されているが、貴金属を触媒に用いる以上、触媒のコストが高くなり産業利用上有利とは言えない。

【0009】さらにニッケル系触媒でのメタノール分解反応も報告されている。ニッケル担持触媒は従来より水添触媒、改質触媒として知られているが、メタノール分解反応への適用も検討されている。既にシリカ担持ニッ

ケル触媒でのメタノール分解反応が報告(Y. Matsumura, et al, J. Mol. Catal. A: Chem. 99 (1995) 183.) されているが、概して活性が低い。このためこの触媒ではシリカ担体へのニッケル担持量が多くなっている。さらにメタンの副生も比較的多く、水素と一酸化炭素への選択性は低い。

【0010】ニッケルは比較的安価な金属であるため触媒も高価でないというメリットがあるものの、このような担持ニッケル触媒を用いた場合、メタノール分解反応を連続的に長時間行なうことができないという致命的な問題点がある。すなわち公知の担持型のニッケル触媒では反応中に触媒上に炭素析出などが起こり、触媒が失活するからである。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、メタノールの分解反応用触媒において、極めて高い活性、選択率で水素と一酸化炭素の混合ガスを生成すると同時に、長期間安定した活性を示す触媒を提供することを目的とする。さらにそのような触媒を用いてのメタノールの分解反応において、効率的に水素と一酸化炭素の混合ガスを製造する方法を提供することを目的とした。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、ニッケルとアルミニウムからなる複合酸化物触媒前駆体が、600℃以上の高温で水素還元されたことを特徴とする触媒に関する。また、該複合酸化物触媒前駆体がスピネル化合物であることを特徴とする触媒に関し、さらに該触媒においてニッケルの含有量が0.1～15重量%以下である触媒に関する。

【0013】さらに本発明は、該触媒上でメタノールを分解することを特徴とする、水素と一酸化炭素の製造法に関し、該分解ガスの H_2/CO 比が1以上10以下であることを特徴とする製造法に関する。また、該触媒を用いることを特徴とするメタノール分解装置に関し、さらに該分解装置を用いることを特徴とする燃料電池用改質器に関する。

【0014】

【発明の実施形態】本発明の触媒は、先ず、ニッケル、アルミニウム、酸素を含み、ニッケル含有量が0.1～15重量%、好ましくは1～10重量%、さらに好ましくは1～5重量%である触媒前駆体を形成させ、次にそれを水素で600～1000℃で還元して調製する。原料として用いるニッケル化合物としては、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル、炭酸ニッケル、アセチルアセトナトニッケル塩、塩化ニッケル、硫酸ニッケルなど、水、低級アルコール、その他の溶媒に可溶性ニッケル塩などが使用できる。また、これらを原料塩として、水酸化アルカリなどにより水酸化ニッケル、塩基性炭酸ニッケル等の不溶塩として担体に沈積させる方法もあり得る。

【0015】触媒調製においては、先ず触媒前駆体を形成させるが、その形態は、ニッケルとアルミニウム、酸素を含んだ化合物または混合物で、ニッケル含有量が0.1～15重量%であれば特に限定されるものではない。ニッケル含有量が15重量%以上の触媒前駆体の場合、引き続き還元処理で得られる触媒はメタノールの分解反応でメタン等の副生成物が多いものとなり、目的生成物である水素、一酸化炭素の選択率は低いものとなる。また、ニッケル含有量が0.1重量%以下の触媒前駆体から得られる触媒では、メタノールの分解反応の活性が低くなる。また触媒前駆体の焼成温度は、300～1000℃、好ましくは300～800℃である。

【0016】触媒前駆体は、例えば、ニッケル、アルミニウム、酸素からなる $Ni_xAl_2O_{3+x}$ の組成式のようなスピネルの複合酸化物でもよいし、その他、結晶形態には限定されことなく、どのような複合化合物であっても良い。また、触媒前駆体の形態としてはニッケルとアルミニウムを含んだ複合化合物であるが、特にニッケルとアルミニウムを含んだ複合酸化物が好適に用いられる。単相の複合化合物でなくても $NiAl_2O_4$ のような複合酸化物に Al_2O_3 が混合されたものでも良い。また、これら前駆体は引き続き還元により特性が損なわれない限り、ニッケル、アルミニウム、酸素以外の元素を含有していても構わない。このような元素としては、コバルト、鉄、銅、亜鉛、チタン、タングステン、マンガン、珪素等があげられる。また、メタン選択性を改善するためにリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム等のアルカリ金属類や、マグネシウム、カルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属類を含有していても構わない。

【0017】次に、このようなニッケル、アルミニウム、酸素からなる触媒前駆体を、600～1000℃で水素還元する。還元を用いる水素は純水素ガスでも良いし、不活性ガスで希釈されていても良い。通常、水素3～100vol%のものを用いる。水素還元温度を600℃以下で調製される触媒は、メタノールの分解反応において低活性となる。従って、メタノールの分解反応において充分高い活性を発現する触媒は600℃以上の温度で水素還元して調製されることが不可欠である。しかし、1000℃以上の温度で水素還元した触媒は逆に活性が低いものとなる。これは、触媒の比表面積の低下が主な原因である。

【0018】ニッケル、アルミニウム、酸素からなる複合化合物である触媒前駆体を600～1000℃で水素還元することにより、メタノール分解反応において極めて高く且つ安定した活性を発現する触媒になることが、本発明の特徴とする点である。メタノールの分解反応は通常、固定床気相流通反応で行なう。反応温度は、200～550℃、好ましくは280～500℃である。メタノールの触媒に対するGHSV (Gas Hourl

y Space Velocity: ガス空間速度) は $1700 \sim 1.7 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$ として行なう。

【0019】反応温度は高い程、触媒活性が高くなるため、大きなGHSVでメタノール分解反応を行なうことができる。しかし、550℃以上の高温の分解反応では水素、一酸化炭素への選択率が低下し、200℃以下の反応温度ではメタノール分解活性が極めて低くなる。

【0020】この気相流通反応では、反応に悪い影響をもたらさない限り窒素、ヘリウムなど不活性なガスを同伴させることもできる。また、水蒸気を同伴させて改質反応を行わせたり、酸素ガスを同伴させて自己発熱させるオートサーマル方式としても用いることができる。

【0021】メタノールと共に水蒸気を触媒上に供給すると、触媒寿命がさらに改善されたり、また水素、一酸化炭素の選択性が高いレベルに保たれるようになり、本発明のメタノール分解には好ましい効果をもたらす場合が多い。通常、水蒸気/メタノールのモル比は0~5が適当である。水蒸気/メタノールのモル比が5以上の場合は、触媒寿命に大きな改善効果が見られなく、水分添加による潜熱の補給に過度のエネルギーを必要とするだけであり、好ましくない。

【0022】また、メタノールと共に酸素ガスを触媒上に供給しながらオートサーマル方式でメタノールの分解反応を行なうこともできる。その場合は酸素ガス/メタノールのモル比を1以下と比較的少量の酸素ガスを同伴させるのが好ましい。さらに、メタノールと共に水蒸気と酸素ガスを同時に供給してもよい。固定床気相流通反応の場合、触媒は前記の方法で調製されたものである限り、ペレット状でもハニカム状でもよく、形状に限定されるものではない。また、粉末触媒を用い液相懸濁床で反応することもできる。

【0023】本発明の触媒を用いることにより得られるメタノール分解ガスの、 H_2/CO 比は1以上10以下であり、メタノール分解装置として良好に利用できる。さらに本発明の触媒は経時変化が少なく、燃料電池用改質器として良好に利用できる。

【0024】

【実施例】次に本発明を、実施例によってさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例により何等限定されるものではない。なお、比表面積の測定は、ユアサイオニクス株式会社製NOVA-1200、XRDの測定はリガク電機社製RAD-RX、EPMAの測定は日本電子株式会社製JXA8800Rにてそれぞれ行なった。

【0025】(実施例1) (触媒(A)調製)

金属ニッケルとして2.0wt.%が含有されたアルミナ触媒を次のようにして調製した。すなわち、硝酸ニッケル6水和物0.049gを量り取り、メタノール0.8mlに溶解した。次いで、20~40メッシュに整粒したアルミナ(比表面積 $150 \text{ m}^2/\text{g}$)0.50gを浸漬し、60℃、真空中完全に乾燥させた。次にこれを

電気炉にて空气中800℃で焼成し触媒前駆体とした。これはEPMAによる元素分析からNi含有量は2.1wt.%であり、X線回折による単相のスピネル結晶構造であったため欠損型スピネル化合物 $\text{Ni}_{0.037}\text{Al}_{2.03}\text{O}_{3.04}$ と同定された。この触媒前駆体0.20gを反応器に詰め、30%水素(窒素希釈)流通下、800℃、15分還元し触媒(A)とした。なお、この触媒のX線回折では単相のスピネル結晶構造を示す回折ピークのみであった。

【0026】(実施例2) (メタノール分解反応)
実施例1で調製された触媒(A)0.20gを反応器に充填し、反応温度320℃で窒素ガスを $100 \text{ ml}/\text{min}$ で流しながら、水メタノール混合液(水:メタノール=2:1モル)を $0.109 \text{ ml}/\text{min}$ (メタノール $1.5 \text{ mmol}/\text{min}$)の速さで導入し、反応を行なった。その結果、メタノールは55%が転化し、 CO 227、 CO_2 0.8、 CH_4 1.2、 H_2 47 $\text{mmol}/\text{h}/\text{g}$ の速度で反応ガスが得られた。即ち、 H_2/CO 比はほぼ2、水素生成速度は $11.0 \text{ Nm}^3/\text{kg h}$ であり、炭素基準のメタン選択率は0.6%であった。

【0027】(比較例1) (触媒(B)調製及びメタノール分解反応)

実施例1において、硝酸ニッケル6水和物0.74gを水溶液から担持し、500℃で空气中焼成後、500℃で水素還元を行い、アルミナに対して30wt.%のニッケルを担持した触媒(B)とした。触媒(B)を用い、実施例2と同一の条件でメタノール分解反応を行なった。メタノールは82%が転化し、 CO 50、 CO_2 182、 CH_4 123、 H_2 482 $\text{mmol}/\text{h}/\text{g}$ の速度で反応ガスが得られた。即ち、水素生成速度は $10.8 \text{ Nm}^3/\text{kg h}$ であり、炭素基準のメタン選択率は35%であった。

【0028】(比較例2) (触媒(C)調製及びメタノール分解反応)

実施例1において、触媒前駆体調製の焼成温度を500℃とした。この前駆体はX線回折よりアルミナと酸化ニッケルからなっていることが確認された。その後、水素還元温度を500℃とし触媒調製した。さらに、この触媒を用い、実施例2と同一の条件でメタノール分解反応を行なった。その結果、メタノールは全く転化しなかった。

【0029】(比較例3) (触媒(D)調製及びメタノール分解反応)

実施例1において、硝酸ニッケル6水和物の代わりに酢酸コバルト(II)四水和物0.042gを用いた以外は同様にして触媒調製を行なった。さらに、この触媒を用い、実施例2と同一の条件でメタノール分解反応を行なった。その結果、メタノールは全く転化しなかった。

【0030】(比較例4) (触媒調製(E)及びメタ

ノール分解反応)

実施例1において、硝酸ニッケル六水和物の代わりに硝酸鉄(III)九水和物0.072gを用いた以外は同様にして触媒調製を行なった。さらに、この触媒を用い、実施例2と同一の条件でメタノール分解反応を行なった。その結果、メタノールは全く転化しなかった。

【0031】(実施例3および4) (メタノール分解反応)

実施例2において、反応温度を350℃及び400℃と

した以外は同様の条件で反応を行った。結果を表1に示す。

【0032】(実施例5～7) (メタノール分解反応)

実施例2において、水メタノール混合溶液の代わりに純メタノール0.059ml/min(1.5mmol/min)を用い、320、350及び400℃で反応を行った。結果を表1に示す。

表1 メタノール分解反応

	触媒	反応温度 ℃	メタノール 転化率 %	生成速度 mmol/gh			H ₂ 生成速度 Nm ³ /ggh
				H ₂	CO	CH ₄	
実施例2	(A)	320	55	477	227	1.2	11.0
比較例1	(B)	320	82	482	50	123	10.8
比較例2	(C)	320	0	0	0	0	0
比較例3	(D)	320	0	0	0	0	0
比較例4	(E)	320	0	0	0	0	0
実施例3	(A)	350	98.5	746	354	7	16.7
実施例4	(A)	400	99.9	866	318	29	19.4
実施例5	(A)	320	78.0	529	209	8	11.8
実施例6	(A)	350	96.8	769	270	15	17.2
実施例7	(A)	400	99.9	699	172	29	13.4
実施例8	(A)	320	97.8	715	353	4	16.0

【0033】(実施例7) (メタノール分解連続反応)

実施例2において、反応温度を400℃とし30時間の連続反応を行った。結果は図1に示した通りで、メタノールの転化率99.9%以上が保たれており、水素の収率も低下しなかった。

比較例4 (メタノール分解連続反応)

触媒として市販のCu-Zn-O触媒0.20gを反応器に充填し、反応器内で50%水素(窒素希釈)流通下、320℃、1時間還元を行った。同温で窒素100ml/min同伴下、水メタノール混合液(水:メタノール=2:1モル)を0.109ml/min(メタノール1.5mmol/min)の速さで導入し、連続反応を行った。図2に示した結果の通り、メタノール転化率が10時間のうちに経時的に低下した。

実施例8 (メタノールオートサーマル分解反応)

実施例2において、酸素を0.18mmol/minを同伴してオートサーマル方式で反応を行った。結果は表1に示した通りである。

【発明の効果】本発明による新規触媒により、メタノールの分解反応を極めて高い活性、選択率、安定性で進行させることができた。このことにより、メタノールから効率的に水素と一酸化炭素の混合ガスを製造する方法が見いだされた。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の本触媒を用いた、メタノール転化率の経時変化である。

【図2】図2は市販触媒を用いた、メタノール転化率の経時変化である。

【図1】

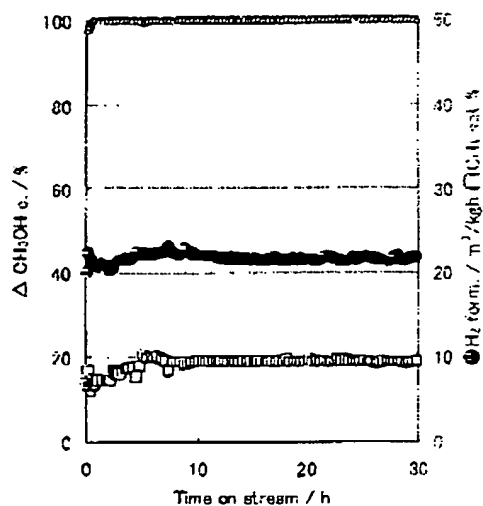


図1 本触媒を用いたメタノール分解連続反応

【図2】

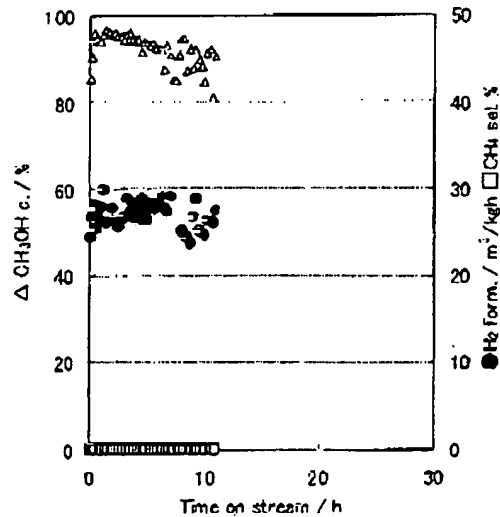


図2 市販触媒を用いたメタノール分解連続反応

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G040 EA02 EC02

4G069 AA03 AA08 AA12 BA01A

BA01B BB02A BB02B BB06A

BB06B BC68A BC68B CC25

CC32 DA06 EA02Y EC03Y

EC24 FB14 FB44

5H027 AA08 BA00 DD00